



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1936, 10(4): 242-250

ISSUE DATE:

1936-08-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46056>

RIGHT:

抄 録

38. OH⁺ の帯スペクトル

F. W. Loomis 及 W. H. Brandt, Phys. Rev.,

49, 55~69 (1936).

Rodelush 及 Wahl [J. Chem. Phys., 1, 696 (1933)] は水蒸気中に無線放電を行ひ OH 基の化学的性質を研究中, 13564 及 13328 に於て, 新しい帯スペクトルを見出した. 本文の著者等は此の二の帯及び他に 13893 及 13695 の四の帯の微細構造分析を行つて, 是等の帯スペクトルが OH⁺ イオンに属する事を明かにした. 若し此の帯が OH⁺ に属するならば中性 OH の帯スペクトルが非常によく研究せられてゐるに對して, 比較的強い是等の帯が今迄に見出されなかつた事は不思議な位である. 此の四の帯は分析の結果, 次の如き振動分析表に並べられる.

第一表 OH⁺ 帯頭の波長

$\begin{matrix} V'' \\ \backslash \\ V' \end{matrix}$	0	1
0	3565	3893
1	3332	3695

OH⁺ の帯は, OH⁺ と同数の外周電子を有する NH 或は FH 分子の帯スペクトルと類似してゐるが故に, それとの類推により, $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ 轉移に属する事が分る. 即ち帯は凡て三重項を構成し, P, Q, R 枝は夫々三個宛より成る. Λ 型重複の間隔は大きく, $v'=1$ 水準 ($^3\Pi$) に於て著しい Perturbation が起る. 帯の微細構造分析の詳細は原文にゆづり, 次に分析の結果得られた重要な分子恒数を掲げる.

第二表 OH⁺ 分子恒数

$^3\Sigma$ (正規状態)	$^3\Pi$ (勵起状態)
$Ie'' = 1.647 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$	$Ie' = 2.028 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$
$r_e'' = 1.027 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$r_e' = 1.139 \times 10^{-8} \text{ cm}$
$B_e'' = 16.793 \text{ cm}^{-1}$	$B_e' = 13.642 \text{ cm}^{-1}$
$\alpha_e'' = 0.732 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_e' = 0.841 \text{ cm}^{-1}$
$D_e'' = -1.957 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	$D_e' = -1.732 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$
$\beta_e'' = -0.053 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\beta_e' = \text{僅少}$

(北川)

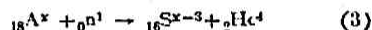
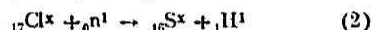
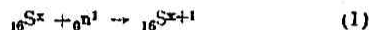
39. 硫黄の放射性同位元素

E. B. Andersen, Z. physik. Chem. [B],

32, 237~42 (1936).

近年中性子衝撃其の方法により多くの元素の放射性同位元素が造られる様になつたが, 著者は硫黄の放射性元素を得る事に成功し, それを用ひて二三の化学反應を研究した.

S の安定な既知同位元素は質量 32, 33, 34 の三種であるが, 之に對して放射性同位元素は週期表の S の位置から考へて恐らく $^{36}\text{S}^{35}$ なる事が豫想される. 一方中性子により S を與へる出發物質としては



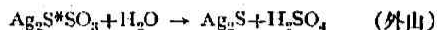
の如く種々考へられるが, (1) の S は $^{36}\text{S}^{32}$, (3) の A は $^{38}\text{A}^{40}$ が何れも大部分を占め, 従つて (1) 及 (3) は $^{36}\text{S}^{35}$ を得る目的には不適當である. 之に反し (2) は $^{37}\text{Cl}^{35}$ の存在量多く (76%) 最も適當と考へられる. 斯かる理由から著者は鹽素を四鹽化炭素に溶かし之に約17日間中性子 (100 ミリキューリーの RaEm を Be に衝撃して造る) を作用せしめ, 後溶媒を蒸發し去り, 同時に出来る放射性鹽素及放射性燐 (矢張り鹽素から出来る) 等から分離精製して放射性硫黄を得たのである.

斯くして得られた放射性硫黄が $^{36}\text{S}^{35}$ なる事は上述の推定及實驗から大體確實であるが, 尙決定的な事は (2) に於ける ${}^1\text{H}^1$ の確認, 或は又 $^{38}\text{A}^{40}$ から (3) の機構により $^{36}\text{S}^{37}$ を得る實驗等を行つた後でなければならない.

以上の方法で造つた放射性硫黄の試料三種につき管狀測數管を用ひてその半減期を測定した處いづれもよく一致して 80 ± 10 日と云ふ値を得た. 放射性硫黄が此の様に非常に長い生命を持つ事は注目すべき事であつて今後種々の方面に利用される事と思はれる. 著者はその手始めに次の様な反應を研究してゐる.

a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の分解: 放射性硫黄 (S^*) を Na_2SO_3 に溶かすと $\text{Na}_2\text{S}^*\text{SO}_3$ が出来る. 之を HCl 酸性にすると S_2O_3 基は分解して $\text{S}^* + \text{SO}_2$ になる事が確められた.

b) $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の加水分解: S^* を Na_2SO_3 に溶かし更に AgNO_3 を加へると $\text{Ag}_2\text{S}^*\text{SO}_3$ の沈澱が出来る。之を煮沸すると $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の加水分解が起るが此の場合 S^* は次式の様に硫化銀となる事が確められた。

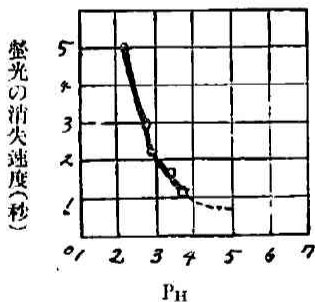


40. Fe^{++} に依るメチレンブリーユの螢光の消失

H. Hellström, Naturwiss., 24, 76 (1936).

メチレンブリーユの溶液中に於て, 光化学的酸化還元平衡が存在し, 且つ Fe^{++} が觸媒作用をなす。この際の反應速度は P_H に依り非常に變化する。 $P_H = 3.6$ が Maximum である。定性的な研究では Fe^{++} を入れると螢光は消失するが, Fe^{++} は何等の作用の無い事が分つた。

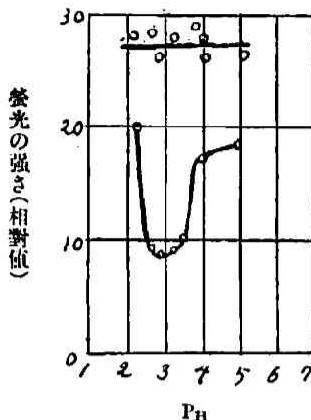
この反應の定量的研究には, 磷酸のバッファーを用ひると, Fe^{++} 溶液を入れると混濁するので用ひられず, 代りに枸橼酸のバッファーを用ひると透明な液を得る。この枸橼酸は水素の Donator として作用する。 $P_H = 3$, で Fe^{++} の濃度を種々變へ, 又



第一圖. 螢光の消失速度と P_H との関係

Fe^{++} の濃厚溶液で P_H を變へて, 螢光の強さの相對値を測定した。その結果 Fe^{++} を含む溶液での螢光の強さは, 光を當てた直後は Fe^{++} のない溶液と同様であるが, 數秒の後には一定の値まで減少した。その消失速度は P_H に依つて大いに變はる。(第一圖)

第二圖は螢光の強さと P_H の關係を示す。上の水平な線は Fe^{++} のない溶液の螢光の強さを與へ, 線の周圍の點は Fe^{++} のある溶液での光を當てた直後の強さを, 下の曲線上の點は強さの最終値を示す。



第二圖. Fe^{++} の存在に於ける螢光の強さと P_H との関係 (八木)

41. 勵起沃素分子の解離

E. Rabinowitch 及 W. C. Wood,

J. Chem. Phys., 4, 358-62 (1936).

沃素分子が 4990\AA より長い波長の光を吸収すれば勵起分子を生じる。この勵起分子は他分子と衝突する事がなければ約 10^{-7} 秒の後に螢光を出して正規状態に還るが他分子と衝突すれば此處に螢光の消光が起る事は周知の事である。この消光の機構として



の二通りが考へられる。(2) の如く解離するのは勵起エネルギーが沃素の解離エネルギーより大なる時に可能である。併し可視は勿論 8200\AA の如き近赤外の光による勵起に於てもその勵起エネルギーは解離エネルギーより大であり従つて(2)が問題になる。螢光の消失は主として(2)なる機構によるものであると云ふ間接的な證明は二三數へられる。例へば I_2 は Hg より螢光の消失が起り易い事, 磁場による I_2 の螢光の消失, I_2 ではないが Pr_2 或は Cl_2 と H_2 との光化学的結合の場合に連續領域の光による量子生成率と帶領域の光による量子生成率が同一程度である事等の事實よりして(1)よりも(2)なる反應が非常に起り易いものであると考へられてゐる。

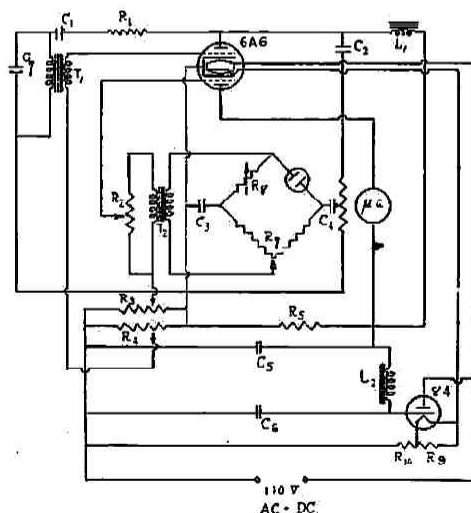
著者は molecular extinction の減少により解離度を測定する鋭敏な方法により 4990\AA なる收斂限界より短い光による解離, ①この限界より極く少し長い光による解離, ②この限界より遙に長い光による

解離を比較した。その結果 Br_2 に他物質として He , A , H_2 , 或は N_2 を加へた場合に上記三種の解離の量子生成率は実験誤差の範囲内に於ていづれも 1 であつた。この実験結果より勵起沃素分子は總て加へたる他瓦斯の分子と衝突して解離する事がわかる。この事より消光の際に主として起るのは (2) である事がわかる。(2) なる反應は多くの場合最初の衝突に於て起るようである。たゞ He の場合は 10 回以上の衝突が必要らしい。 I_2^* が衝突により解離するのは安定な勵起状態 $^3\Pi_0^+$ から不安定な反撥状態 $^3\Pi_0^-$ に移るからである。この遷移は自由沃素分子ではその對稱性の爲に禁ぜられてゐるが他分子が衝突するとその磁場及不均一電場の爲に對稱性が破られてこの遷移が起り得る。(田村)

42. 眞空管に依る連續讀取電導度計

R. L. Garman, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.),
8, 146~7 (1936).

電橋に依る測定法に於てその出力電壓は電橋の一方の抵抗に依る電壓と拋物線關係にある。本報はハイミュー三極眞空管の格子電壓—陽極電流の關係が上例と同一なる事を利用し、これを組合はす事に依



R_1 5~7M Ω , 1w; R_2 1M Ω ; R_3 50,000 Ω
 R_4 1000 Ω , 25w; R_5 20,000 Ω , 25w;
 R_6 15,000 Ω ; R_7 1000 Ω ; R_8 1000 Ω ;
 R_9 15 Ω , 100w; R_{10} 140 Ω , 100w;
 C_1 0.01 μF ; C_2 C_3 C_4 0.5 μF ; C_5 8 μF ;
 C_6 4 μF ; L_1 30H; L_2 30H, 200 Ω ;
 μA 0~500 microammeter, -

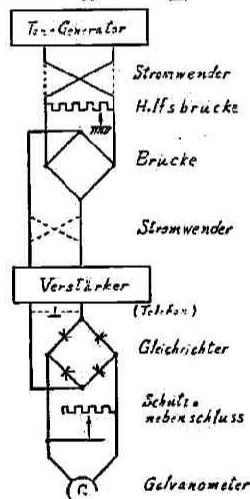
つて、電橋測定に於ける液の抵抗と眞空管の陽極電流とが直線關係を示す様に裝置した。圖の L_1 の作用はこの關係を一層よく改訂し、マイクロメーターの目盛の 4/5 迄が、電導度槽の抵抗變化に伴つて直線的に變化する様になる。圖にて眞空管 6A6 の上部三極管はオツシレーターとして働き、その電壓を $C_3 C_4$ を通じて電橋に供給し、不平衡電壓は T_2 にて選界して下部三極管にて測定する。電源には交流直流何れをも使用し得る爲 84 を挿置してある。本裝置は電導度測定に最も便利に用ひられ、一組のセットとして携帯用に出来る。(平林)

43. 極度に稀釋せる電解質溶液の電導度

測定法に就いて

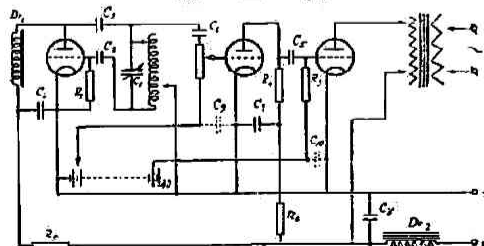
W. Grallert, Z. Elektrochem., 42 330~6(1936).

第一圖



本報は極度に稀釋せられたる電解質溶液の電導度の測定法に就き詳述せるもので、存來の方法に依る缺陷を補ひ、且つ高感度を得る爲に、第一圖の如く強力なる音を電導度測定用電橋に送りその不平衡電流を擴大増幅し、整流器にて直流としガルバノメーターにて檢出する一聯の裝置を工夫した。發振器は第二圖に示すもので、眞

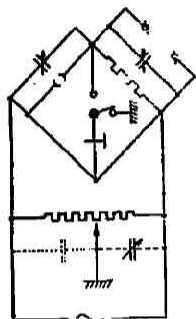
第二圖



C_1 10 3 ~10 5 cm, C_2 200cm, C_3 0.1 μF , C_4 5000cm,
 C_5 10,000cm, C_6 C_7 1 μF , C_8 C_9 1 μF , R_1 1M Ω ,
 R_2 Potentiometer 0.5M Ω , R_3 0.5 M Ω , R_4 0.2M Ω ,
 R_5 20K Ω , R_6 100K Ω , D_1 200 Henry.

空管に依る二段増幅装置を附したるものである。部分品その他に就いて詳細検討されてゐる。電橋の不平衡電流を増幅すべき増幅器は發振器のそれと同一のものが用ひられる。整流器に就いては亞酸化銅整流器、ゼレン整流器、ジューメンラジオ用檢波器等の使用上に於ける得失が比較研究されてゐる。測定

第三圖



川電橋は第三圖に示す如く装置して、電導度槽電極並びにその分極による電気容量の影響を除く様にし、なほ電橋の使用法が詳述されてゐる。この装置に依つて得られる感度は電導度槽並びに標準抵抗が $10^6 \Omega$ のときに 10^{-4} より小さく、槽抵抗が 10^6 、標準抵抗が $10^6 \Omega$ なるときにも尚ほ同一程度で 0.01% の抵抗の變化もガルバノメーターに感知し得る。(平林)

44. 真空中で蒸發により得られたる Al 薄膜の光電効果

E. Gaviola 及 J. Strong, Phys. Rev.,
49, 441~3 (1936).

Al の表面の光電効果は屢々研究された。その光電子放出の閾値として 5000\AA と 3342\AA の間の値が與へられてゐる。良い真空を得たり或は表面から瓦斯を取り去る技術が進むにつれて閾値は短波長の方へ移行する傾向がある。著者は真空中で蒸發により作つた Al 薄膜に對して 2830\AA の閾値を得た。又 2700\AA の處に選擇帯がある。この選擇帯は新鮮な表面に對しても又瓦斯で被はれた面にも存在して居りその位置は瓦斯層の性質、厚さには無關係である。蒸發せしめた Al は市販の純 Al であつて水素、空氣の他に少量の Fe, Zn, Ga, Ni, Cu, Si, Mg 及 Sn を含んで居る。特に Fe は蒸發で作つた薄膜中に重量で 0.2% 含まれて居る。その他 Al を熱するに用ひた W の少量が薄膜中に含まれて來てゐると見るべきである。故に上に得た 2830\AA が果して純 Al に特有なものかどうか断定するには尙今後の研究を必要とする。在來の閾値 $3342\sim 5000\text{\AA}$ は表面の Al の酸化物の影響を受けたものと考へられる。(田村)

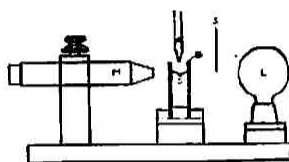
45. 粘稠な液體の表面張力測定法

A. H. Pfund 及 E. W. Greenfield,

Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), 8, 81~2 (1936).

普通に用ひられて居る表面張力測定法は、液體が少し粘稠になると、大抵用をなさなくなる。そこで著者等は斯かる粘稠な液體に對しても用ひられる測定法を考案した。その原理は、液面に向けて、細孔から一定速度で噴出する氣流を當てる時に出来る窪みの深さが、その液體の表面張力の逆函数になると云ふ實驗的事實に基いて居る。

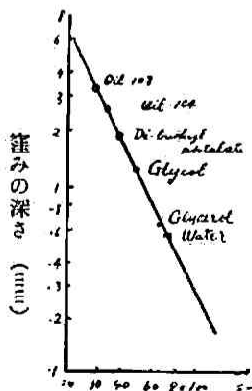
第一圖



その装置は大體第一圖に示された通りである。即ち液槽 B (LM 方向の厚さ 10mm) に液體を入れ、液面

に對して直角に、口径 0.8mm の硝子管 A を液面上約 3mm の位置に置き、水壓 2.4cm の氣流を噴出させるのである。この時出来る液面の窪みを、しなるランプをから來る光を通して、M なる短焦點距離の望遠鏡 (Gaertner telescope) で測定する。これには 0.01mm 迄讀める micrometer eyepiece (測微接眼レンズ) が附屬して居る。尙液面と A との先端の距離を精確に一定に保つ必要のある時の爲には水槽 B の支持臺をネジで調節する様な裝置も考へられて居る。S は液面より上から來る光を遮断する不透明なスクリーンである。

第二圖



表面張力 (dyne/cm)

但し、K は恒數である。

Calibration には水、グリセロール、グリコール、ジブチルフタレート、その他表面張力のよく知られたものを用ひ密度の差に對する補正は行はない。Calibration curve を示すと第二圖の通りである。(これは二重對數方眼紙が用ひられて居る)

この結果から表面張力 γ と窪みの深さ y との間に次の如き關係がある事がわかる。

$$\gamma = Ka^{-1/2}$$

No. 100/100 と云ふ礦油をとつて、色々の温度で "Jolly balance platinum ring method" と、この "Air jet method" とを比較して見ると 60°C 以上では兩者より一致を示すが 60°C 以下では "Ring method" の誤差が急に著しくなつて、殆ど測定の意味をなさないのに、この方法では 25°C に至る迄(この時の粘度は 85poise にも達し殆ど流れない)特別な困難もなく一定の結果を示した。但しこの時には一定の窪みに達するのに 12秒を要した。

この方法は原理として、窪みの深さへ測る事が出来れば) 熔融状態の金属や、不透明體にも適用出来る筈である。熔融した Bi や Sb の場合窒素氣流を用ひて觀察した處に依ると、その表面張力は水に比して遙に大であると云ふ事は明瞭であつた。

又この方法は水、油の様な混合しない二種の液體間の界面張力の測定にも適用出来る。即ち、この界面に向つて垂直に水の細流を噴出させた時の窪みを測定すればよいのである。

最後に現象として、興味のあるのは、上の氣流に依る液面の窪みが、短音波に對して極めて敏感である事である。例へば A と C の間を 7.5cm. 氣流の壓力水壓 7.5cm と云ふ状態の下に、上の實驗をして居る時に、鐸をガチャガチャさせたり、高い音を發すると、液面の窪みが急に消失して了ふのである。これは彼の "Sensitive flame" と同様な意味の現象と思はれる。

(前北)

46. 鹽類飽和溶液の "Creeping"

T. H. Hazlehurst, H. C. Martin 及 L.

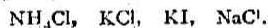
Brewer, J. Phys. Chem., 40, 439~52 (1936).

種々の鹽の飽和水溶液が徐々に蒸發して行く時に其の鹽の結晶が容器壁を元の液面より遙に上迄次第に這上つて終には容器の外壁を傳つて外に出て床の上迄這出すと云ふ現象は吾々の實驗室に於てもよく見受けられる事であつて、"Creeping of solution" として知られて居る處である。曾て Washburn (1927) はこの現象を觀察して、その機構として次の如きものを考へた。即ち液面が器壁と接して居る部分から結晶が始まり、この結晶と器壁の間隙が毛細管の作用をして、結晶母液を吸上げ結晶の上端より上に溶液が出ると此處で又結晶が起り、斯くして毛細管現象→蒸發→結晶を繰返へしつゝ、結晶が上に伸びて行くのであると推定されたのである。その根

據としては器壁上に出来た結晶薄片が比較的容易に剝がれると云ふ事や、溶液に濡らされない物質で畫かれた線を越えてそれ以上に "Creeping" は起らぬ事等の事實が擧げられた。

然るに著者等の顯微鏡的觀察に依れば結晶は液層の先端から起るとは限らず結晶核さへあれば寧ろ先端より少し手前の溶液中に起る事の方が多いと云ふ事、又出来た結晶薄片は極めて強く壁面に固着して居て之を裏面から見ても、硝子面と結晶面の間に空氣層が認められぬ事、又液層の先端に結晶が突出す様に出来ると云ふ事は、靴の紐を引いて身體を浮かす様なもので起り得ないと考へられる等の論據の下に、結晶の壁面成長は、結晶間隙に依る毛細管現象ではなくて、固着した結晶の表面に沿ふて溶液が運ばれ、斯くして結晶が前進するのであると推論した。併し毛細管現象も附隨的に起り得ると云ふ事は著者等も否定はして居ない。

"Creeping" の速度の比較には各種鹽類溶液中に硝子棒を立て、乾燥速度を一樣ならしめる爲硝子鏡で覆ひ、乾燥劑として濃硫酸を用ひた。その結果大體次の様な順位を得た。



その外、平面硝子上に置かれた、液滴の "Creeping" に就ても觀察され、顯微鏡寫真も示されて居る。この場合には "Liesegang" 現象の周期的沈澱に似た模様が認められ、著者は之を "Periodic flooding phenomena" と名付け溶液が周期的に flooding を起しつゝ前進する事に依ると解釋して居る。

併し上述の意見に對しては、實驗的にも論理的にも再考の餘地があり Washburn の説が之に依て打破られたものとは斷言出来ない。

(後藤)

47. コロイド化學に於ける相律

W. D. Bancroft, J. Phys. Chem.,

40, 43~6 (1936).

表面力の作用するコロイド系の可逆的平衡に於ては相律を用ひる事は出来ぬと Gibbs は述べてゐるが若し次の如く假定するなら充分應用し得るのである。

固態吸着媒は個々の粒子の數及び形態が不變であるなら一固相として取扱ふ。しかし同一の吸着媒でも異つた塊は同一固相として考へる必要はない。例へば一度 sinter された形の變つた白金黒の水素吸着

は最初と様子が異なる。次に吸着物質即ち吸着膜及び解膠物質 (peptized subst.) は、事實は新らしき相を成してゐるのであるが、相律の應用に際しては他相を形成しないものとする。例へば charcoal と gas は二成分二相系であり一定温度では各壓に對し一定量の吸着量がある、即ち adsorption isotherm が決定される。又解膠物質が他相を形成しない事と同様に懸濁物質を有する液は分散度同一なれば溶液として取扱ひ得る。これは綿の媒染又は染色に應用出来る。

かゝる相律を纖維素に對する苛性ソーダ溶液の作用研究に適用し固相の數を出し、一方X線的研究より知れる吸着物質により作られる吸着層の形を合せ考へて見ると、マルセル纖維素 (mercerised cellulose) は苛性ソーダの稀薄溶液よりは苛性ソーダを、より濃き液よりは sodium cellulosate を、更により濃き液よりは他の形の sod. cellulosate を吸着するものであり、何れの場合も二個の固相は共存してゐないと云へる。

(水渡)

48. 陽性白金ゾル

N. Bach 及 N. Balaschowa,

Nature, 137, 617 (1936).

A. Frumkin [Trans. Farad. Soc., 31, 69(1935)] の白金電極の吸着とその容量に関する研究結果より、白金ゾルには粒子の表面が酸化物で被はれた陰性ゾル以外に尚二種のゾルが存在するであらう、即ち吸着水素で被はれた陰性ゾルと陽性ゾルであり、後者は前者の酸化により生ずると期待された。

著者は既に陰性水素-白金ゾルを製し得たが、[Acta. Phys. Chim., 3, 79 (1935)] それを注意深く酸化する事により陽性白金ゾルの生成に成功した。ゾルに少量の鹽酸を加へ、窒素瓦斯で非常に薄められた酸素瓦斯を通ずると、酸の吸着が起り續いて酸化物の膜が出来て酸の一部が脱着される。ある點にて窒素瓦斯でゾルを飽和せしめる事により酸化を止め電気泳動度を測定して見ると、例へば最初の水素-白金ゾルでは $-2.4 \mu/\text{sec per volt/cm}$ のものが夫々酸化程度に従ひ $+1.7, +3.3, -2, -2.3$ と變化した。即ち陽性ゾルが存在し、最後は普通の陰性酸化物-白金ゾルとなつた事を示した。硫酸に依つても同様に得られた。しかしかゝる陽性ゾルが長い間安定であるか否かは疑問である。

(水渡)

49. イオン交換の簡單なる運動論的理論 I.

等原子價イオンの場合

H. Jenny, J. Phys. Chem., 40, 501-517(1936).

多數の膠質系は所謂イオン交換を行ふ。例へば負に帶電せる膠質粒子は陽イオン交換を爲す。然しこの現象は未だ電位の如き膠質系の基礎的性質と關係なく、既知の實驗式の恒數には物理的意義が與へられて居ない。著者は之に對しイオン交換の模型を考へ、運動論の見地より統計的に理論式を導き、之が膠質粘土系に對して濃度の相當な範圍に於て實驗結果を良く説明する事を見出した。

今例へば、膠質狀白雲母は龜裂平面を有し、表面は負の酸素イオン群によつて形成され、粉碎の結果龜裂平面間に K イオンが吸着狀に介在して居ると考へられる。このイオンが熱運動等にて極めて小なる空間(容積 v_b) に振動する時、添加せられた外部陽イオンはこの空間に深く浸入し K イオンを放逐する可能性を持つ。今この振動空間に外部陽イオンの入る確率を求め、Smoluchowski の式を用ひると外部陽イオンの吸着速度式は次式で與へられる。

$$\frac{\Delta W}{\Delta t} = Z_b \alpha_1 \frac{v_b}{V} N_w e^{-\frac{v_b}{V}(N_w + N_b)} f(u) \dots (1)$$

茲に Z_b は全表面の吸着イオンの數、 α_1 は外部陽イオンが既吸着イオンより奥に入り込む割合、 V はこの系の全容積、 N_w は V 中の外部陽イオンの全量、 N_b は吸着陽イオンの外部にある量、 $f(u)$ は粒子の速度 u の函數である。

又、一度浸入した陽イオンが、放逐せられた陽イオンにより再び交換せられる逆の場合の式も同様なれば、この間に平衡が成立すると考へ、適當な置換を行へば結局次式が求まる。

$$W = \frac{+(S+N) \pm \sqrt{(S+N)^2 - 4SN \left(1 - \frac{v_w}{v_b}\right)}}{2 \left(1 - \frac{v_w}{v_b}\right)} \dots (2)$$

茲に W は交換吸着せる陽イオンの數、 S は飽和容量、 N は最初添加せる電解質の量、 v_w, v_b は夫々吸着イオンの振動空間である。

種々のアルミノ珪酸鹽に對する著者の實驗結果を電解質添加量と交換百分率に就て圖示せば其理論式の示す曲線と一致する。然し膠質粒子が平面的構造を有せざる場合は理論式の立脚する假定に反する故當嵌まらない。又 Debye によれば電氣的二重層

のイオン雰囲気厚さ（この場合は吸着イオンの振動距離）は電解質濃度の平方根に比例して変化する故、若し交換イオンの性質例へばイオンの大きさを異にする場合は、(2)式より求められる v_w/v_b は最早恒数とは成らない。

殊に興味ある事は、實驗によれば吸着順位は NH_4^- 粘土に對しては $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{RbCl} < \text{CsCl} < \text{HCl}$ であるが、 KCl と Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , 粘土との交換に於ては上と丁度逆となるが、之も恒数 v_w/v_b が逆数となる事より當然の歸結と考へられる。又 (2)式は Vanselow の熱力學的方程式、固溶體説、Freundlich-Wiegner 及び Vageler-Langmuir の各等温式と比較するも、恒数に物理的意義を有し、式が一般的である等の點に於て遙かに優れて居る。

更に上記恒数 v の立方根 (θ) は、擴散的二重層の概念よりすれば膠質粒子の壁より吸着陽イオンの電氣的重心までの距離に相當する故、恒数 v_w/v_b と電氣的二重層の電位との間に

$$\frac{\partial_w}{\partial_b} = \frac{P_w}{P_b} = 3 \sqrt{\frac{v_w}{v_b}} \dots \dots \dots (3)$$

なる關係が成立するものと考へられる。茲に P は電氣的二重層の電位、接尾字 w, b は夫々交換陽イオンを示す。扱て之を實驗結果と比較すれば下表の如く良き一致を見る。

系	$P^3/\sqrt{v_w} : P^3/\sqrt{v_b}$	$P_w : P_b$
Ca-粘土 + MgCl_2	1.07	1.03
Ca-粘土 + BaCl_2	0.95	0.97
Mg-粘土 + BaCl_2	0.93	0.94

この關係はイオン交換と膠質の安定性の問題に直接の連繼を與へるものとして興味深い (松山)

50. 固体の吸着能に及ぼす光の作用に就て (I)

J. A. Hedvall, Z. phys. Chem. [B],

32, 383~95 (1936).

熾光性物質或は螢光性物質は特有の選ばれたる物質に對し變つた物理的及び化學的關係を示す筈であると云ふ事が豫想される。此の推察は斯かる物質は光の當つてゐる所では暗黒な所に於けるより其の Gitter が刺激擾亂される爲め異なつたエネルギー量を持つてゐると云ふ事に基礎付けられてゐる。先づ熾光性物質の際に於ける研究が最も有利である様に

思はれる。

以上の如き前提の下に先づ, Svender は熾光性物質を觸媒とし光を當てた時と當てぬ時との條件を同じく置き豫期の結果を得るか何うかを試みた。觸媒として ZnS (0.01% Cu)-phosphor, Al_2O_3 (Mn, 0.0001%) -phosphor を用ひ 400°C にて $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$ の分解に就き光の影響を認めぬと云ふ結果を得てゐる。

Lindestrand は色素溶液中に於ける熾光性物質の色素吸着能に對する光の影響を見た。熾光性物質として, ZnS (Ag)-phosphor, ZnS (Cu)-phosphor, ZnS (Mn)-phosphor, 吸着物質として, Lanazolgrün G, Thiazinrot R なる色素を使つてゐる。此の時は豫期の變化を認め、光を當てた時の方が光を當てぬ時より一定時間の間吸着量増加し其の後減少し始めると云ふ事を認め其の量的變化を記録してゐる。光は紫外線(水銀燈)及白色光を以上2つの實驗共用ひてゐる。後者の實驗の際紫外線に依る影響最大で光源の位置を變へ紫外線の強さを減少させても、吸着量の變化は同じである事を示してゐる。

同様な實驗を熾光性を持たぬ ZnS , BaSO_4 に就いて行つたが光を當てた時と當てぬ時と何等變化を認めてゐない。尙ほ Frider は螢光性物質で其の溶解の速度に對する光の影響を見てゐるが negativ な結果を得てゐる。 (國井)

51. 金屬を通しての瓦斯の擴散 (II)

ニツケルの脱瓦斯と一酸化炭素の擴散

C. J. Smithells 及 C. E. Ransley,

Proc. Roy. Soc. [A], 155, 195~212 (1936).

市販の金屬を眞空中に於て加熱するときは $20 \sim 200 \text{ mm}^3/\text{gm}$ の瓦斯を放出し、その大部分は CO である。金屬内に溶解してゐる瓦斯は原子に解離してゐると云ふのは著者の前報で得た結論の一つであるが然らばニツケルの如き金屬から放出される CO は金屬内部に於て如何なる状態にあるか、又之が如何にして表面へ擴散し CO として放出されるかと云ふ事を本報に於て論じてゐる。内容は3部分に分たれてゐる。

(1) ニツケルの脱瓦斯。此實驗に於て高周波により試料を加熱して瓦斯の發生量とその組成とを測つた。試料表面はトリクロロエチレンを用ひてグリーズを除き、尙短時間加熱して表面の不純物を除いた。

発生した瓦斯の中、84~94% は CO で残りは H_2 と CO_2 とであつた。脱瓦斯の速度は Fick の法則に従ふ事を確め、950°C と 1050°C に於ける實驗から脱着の温度係数として 3.6 の値を得た。

(2) CO の擴散速度。此實驗は前報〔本誌、第10卷、166頁参照〕の裝置によつた、ニッケル表面に於ける CO の分解によつて實驗に困難を伴ふが、擴散速度としては極めて小さい値が得られたので、普通ニッケルから出て来る CO は溶けてゐる CO が出来てゐるのではなく、ニッケルに溶解した酸素(酸化物)と炭素(カーバイド)とから生成するものと考へられる。

(3) 炭素と酸素の擴散。此實驗には次の如き方法によつた。即ちニッケル管の内面に遊離炭素を附着させ外面に酸素を接せしめ加熱すると、ニッケル内に於て兩者が擴散するから、管の内面には CO が、外面には CO_2 が生成される。故に此兩者を別々に定量することによつて炭素及び酸素の擴散速度がわかる。此方法によつて 950°C~1050°C に於ける温度係数は酸素に就て 11.5、炭素では 3.6 となつた。故に (1) の場合に得られた温度係数と炭素の温度係数とが一致するから、ニッケルから CO の脱着する速度は炭素のニッケル内に於ける擴散速度に支配されるものと云ふ事が出来る。

故に結論として (a) 高温に於てニッケルから脱着される CO 瓦斯は、溶解してゐる CO が出るのではなく、溶解してゐる酸素と炭素とから発生するものである。(b) 脱瓦斯の速度は金屬内部にある炭素が表面へ出てくる速度によつて支配される。(窪川)

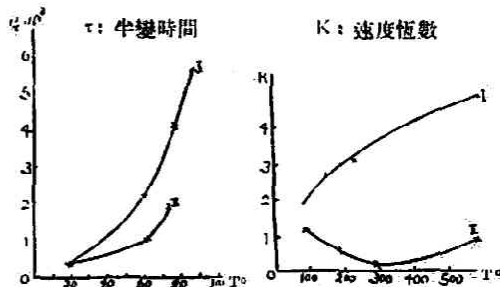
52. 木炭上のバラ-オルト水素轉移の動力學

Burslein 及 Kashtanow, Trans. Farad. Soc., 32, 823~8 (1936).

木炭に高温で(500°C)僅か 0.2c.c./gm (全表面積の 1/1000 より小)の水素を吸着(活性化吸着)せしめると、室温に於けるバラ-オルト水素轉移に對する此の觸媒の活性度は 30~40 倍も減するが、液體空氣の温度と 300°C では、活性度は再び回復して、唯 3 倍減少するのみである。著者は此の事實を説明する爲め、木炭上には二種の活性中心が有り、室温で活性でない中心が液體空氣の温度と 300°C にて活性になるとし、室温にて活性なる第一種の中心に對し、此れを

第二種の中心と名づけてゐる。

著者は此の二種の中心に對して靜的及動的に轉移速度を研究してゐる。此の靜的方法の結果(第一圖)によると、兩種の中心は温度上昇と共に同程度に活



第一圖
I: Pure charcoal
II: Poisoned charcoal

第二圖
I: Pure charcoal
II: Poisoned charcoal

性を増す。即ち純粋な木炭(第一種の中心が存する場合)及被毒木炭上にて小さいが正の温度係数を示す。然し此の結果は Rummel が以前に得た温度係数が零であると云ふ結果と甚だ異なる。又著者の動的方法の結果(第二圖)は純粋な木炭に對しては、90~573°K の全温度範圍に亘つて、轉移反應は正の温度係数を示し、從つて全温度範圍に渡つて轉移は同じ機構で進んでゐる結果を得た。此れも Bonhoeffer, Farkas u. Rummel の得た結果と大いに異なる。然し被毒木炭(II-曲線)上では Bonhoeffer 等の結果と一致する結果を得た。被毒木炭上の 90°K から室温迄の轉移が負の温度係数をとるのは、第一種の中心(純粋な木炭)は室温で既に水素で飽和されるが、第二種の中心上の水素の濃度は温度下降と共に増加し、吸着熱(1600Cal)が活性化熱(300Cal)に比し、甚だ大なる爲めであると説いてゐる。著者はさらに純粋及被毒木炭にて靜的及動的に得に見かけの活性化熱の異同や、20°K にては第二種の中心のみしか作用を呈しない事を兩種の中心の性質と關係づけて説明してゐる。尙以上の説明は轉移は一次反應であるとして來た。要するに著者等の得た結果が Bonhoeffer 一派の結果と大分異なるので、異相系接觸的バラ-オルト水素轉移反應の機構を知る上に於いて今後の兩者の研究が注目し値する。(仲田)

53. 溶液中に於ける鎖状分子の炭素二重結合の接觸的水素添加速度

O. Schmidt, Z. physik. chem. [A],

176, 237-59 (1936).

著者は $H_2C=CHR$, $R'HC=CHR$, $R''C=CHR$ なる三種のエチレン誘導体をアルコールに溶かし、Ni, Pt 及び Co 等を觸媒としてその各場合に於ける水素添加速度を測定した。その結果水素添加の速度は、鎖状分子がその溶媒を通して、觸媒である金属相の内部へ擴散するその擴散速度に従ふことがわかつた。而して擴散に影響を及ぼすすべての因子例へば觸媒の細孔と鎖状分子の大きさの関係、觸媒表面に對する鎖状分子と溶媒の親和度、溶媒の粘度、等はこの水素添加速度に對して重大なる役割を有して居る。この際親和度は各々の蒸發熱に依つて比較される。若しも溶媒の蒸發熱が鎖状分子のそれよりも著るしく大であるならば水素添加は緩慢であり、觸媒の表面では鎖状分子は溶媒の分子に依つておしの

けられるのである。又前報 [Z. physik. Chem. [A], 165, 133 (1933)] に於いて述べた様に水素は鐵及び白金族の元素に依つて活性化されて Proton になる。この際 H^+ の Pt 及び Ni への溶解熱は約 250 Kcal である。それでこの活性状態にある H^+ が再び表面に出て來て反應せんとするには大きな仕事を要するわけである。しかるに普通の實驗條件で水素添加は起るのであつて著者は水素添加は金属の表面でなく内部で起るのであると考へたのである。

尚鎖状分子の擴散速度を比較するのに收着體として Chabasit を用ひた。そして此の結果を金属を觸媒とせる各鎖状分子の水素添加反應に於いて見ると收着のされ難い分子即ち擴散速度の遅い分子はその水素添加速度が緩慢であつた。この様な事實からも著者は水素添加は觸媒の表面に於いて行はれるのではなくて内部に於いて起るのであると云つて居る。

(遠藤)

新 刊 書

- Bauer O., Kröhnke O. u. Masing—Die Korrosion des Eisen u. seiner Legierungen. (Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Bd. I.) pp. 560 (1936) ¥ 39.—
- Berthelot M. C.—L'industrie des Combustibles liquides. Ile patrie. Les carburants de synthèse, pp. 41 (1936) ¥ 3.60
- Blanc M.—Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie. Bd. 4. unter Mitwirkung von F. Sierp, A. Splittgerber u. H. Bach, pp. 367 (1936) ¥ 30.—
- Buzágh v.—Kolloidik. Einführung in die Probleme der Modernen Kolloidwissenschaft, Steinkopff, Dresden, pp. 323 (1936) geb. ¥ 17.50
- Grützner A.—Aluminium-Legierungen. Patentsammlung, geordnet nach Legierungssystemen. Teil I. pp. 342 (1936) ¥ 35.—
- Herzberg G.—Atomspektren u. Atomstruktur. Dresden (1936) geb. ¥ 14.—
- Laue v. u. Mises v.—Stereoskopbilder von Kristallgittern. Teil II, Springer, Berlin (1936) R. M. 18.—
- Perterson W.—Schwimm-aufbereitung. Steinkopff, Dresden, pp. 337 (1936) geb. R. M. 19. 50
- Plotonikow J.—Allgemeine Photochemie. Berlin, pp. 909 (1936) geb. R. M. 30.—